

EPOXY RESIN COMPOSITION

Patent number: JP57190018
Publication date: 1982-11-22
Inventor: NAKAHARA TAKESHI; MIYAJIMA HIROSHI
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: C08G59/42; C08G59/68; C08G59/00; (IPC1-7):
C08G59/42; C08G59/68
- european:
Application number: JP19810076187 19810519
Priority number(s): JP19810076187 19810519

[Report a data error here](#)

Abstract of JP57190018

PURPOSE: To prepare an epoxy resin composition having long pot-life and excellent stability and curability in a moistened state, and useful as an electrical insulating material, by using the 2-ethylhexanoic acid salt of imidazole and its derivative as a cure accelerator. **CONSTITUTION:** The objective composition can be prepared by compounding (A) an epoxy resin having two or more epoxy groups in one molecule (e.g. bisphenol A diglycidyl ether) with (B) a polycarboxylic acid anhydride (e.g. phthalic anhydride) and (C) 2-ethylhexanoic acid salt of imidazole or its derivative (e.g. 2-methylimidazole). The ratio of the acid anhydride in the component (B) (mol) to the epoxy group in the component (A) (equivalent) is preferably 0.85-0.95, and the amount of the component (C) is preferably 0.05-3pts.wt. per 100pts. of the component (A).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭57-190018

⑤Int. Cl.³
 C 08 G 59/68
 59/42

識別記号

庁内整理番号
 6958-4 J
 6958-4 J

⑦公開 昭和57年(1982)11月22日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

④エポキシ樹脂組成物

②特 願 昭56-76187

③出 願 昭56(1981)5月19日

④発明者 中原武

市原市五井南海岸14番地日立化
成工業株式会社五井工場内

⑤発明者 宮嶋弘

市原市五井南海岸14番地日立化
成工業株式会社五井工場内

⑥出願人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

⑦代理人 弁理士 若林邦彦

明細書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(A) エポキシ樹脂

(B) ポリカルボン酸無水物

並びに

(C) イミダゾールおよびその誘導体の2-エチルヘキサン酸塩

を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

2. (C)成分を(A)成分100重量部に対して0.05～3重量部含有する特許請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化促進剤としてイミダゾールおよびその誘導体の2-エチルヘキサン酸塩を含有してなるエポキシ樹脂組成物に関するものである。

発電機、車両用モータ等の回転機のコイル絶縁は、一般にエポキシ樹脂とポリカルボン酸無

水物系硬化剤の混合物に浸漬（真空含浸）後、加熱硬化することによつて処理されているが、これらに使用されるエポキシ樹脂組成物は、特に粘度が低く、硬化時間が短いことが作業性の点で好ましい。

一方、エポキシ樹脂とポリカルボン酸無水物系硬化剤の混合物は経時的に粘度が上昇して含浸性が悪化し、ついには腐食せざるをえなくなるため特に粘度変化が少ない（すなわち可使時間の長い）エポキシ樹脂組成物が経済性の点で好ましい。しかしながら可使時間の長いことと硬化時間が短いことは相矛盾しており、これらのバランスをいかにとるかは、硬化促進剤の選定が重要なポイントとなつている。

エポキシ樹脂とポリカルボン酸無水物系硬化剤の混合物に室温で溶解し、かつ可使時間の比較的長い硬化促進剤としては、たとえばトリス-ジメチルアミノメチルフェノールの2-エチルヘキサン酸塩やベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライドなどが知られている。

特開昭57-190018 (2)

が、短時間での薄膜硬化性が不十分で、硬化性を改良するため硬化促進剤の添加量を増やすと可使時間が短くなるという欠点がある。

一方、2-エチル4-メチルイミダゾールのアクリロニトリル変性物や特公昭42-11500号公報に記載されているイミダゾール化合物の銀塩、酢酸塩または乳酸塩は比較的硬化性と可使時間のバランスがとれているが、電気部品の含浸や注型作業を行なう際、腐食ロスをできるだけ少なくするためさらに可使時間の長い安定性に優れたエポキシ樹脂組成物が強く要求されている。

本発明の目的は可使時間が長く、吸湿時の安定性や硬化性に優れた特に電気絶縁材料として有用なエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

すなわち本発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)ポリカルボン酸無水物並びに(C)イミダゾールおよびその誘導体の2-エチルヘキサン銀塩^{を含有して}なるエポキシ樹脂組成物に関する。

ドロ無水フタル酸、ポリアセライン酸無水物、トリメリット酸無水物、ビロメリット酸無水物などがあり、これらの2種以上の混合物を使用してもよいが、室温で液状または低融点のポリカルボン酸無水物の使用が作業性の点で好ましい。

本発明で用いられるイミダゾールおよびその誘導体の2-エチルヘキサン銀塩は、たとえばイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル4-メチルイミダゾール、1-ペンジル2-メチルイミダゾールなどの2-エチルヘキサン銀塩である。

これらの化合物は、イミダゾールおよびその誘導体1モルと2-エチルヘキサン銀塩1モルとを例えれば、80~150℃に加熱反応させて容易に生成させることができる。生成物は室温で液状であり、エポキシ樹脂およびポリカルボン酸無水物に容易に溶解する。

エポキシ樹脂とポリカルボン酸無水物との混合比は銀無水物モル/エポキシ当量で0.8~1.2

本発明で用いられるエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂である。たとえば多価フェノールのエポキシエーテル（たとえばビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびビスフェノールFのジグリシジルエーテルなど）、ジカルボン酸のジエポキシエステル（たとえばヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステルおよびテトラヒドロフタル酸のジグリシジルエステルなど）、脂環化合物の二重結合を過酸でエポキシ化した化合物（たとえばエポキシ化ビニルシクロヘキサン、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸の（3,4-エポキシシクロヘキシル）メチルエステルなど）などでありハロゲン等の置換基を持つものであつてもよい。なお、この一部にはすでに1個のエポキシ基を含有する物が含まれている。ポリカルボン酸無水物としては無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒ

の範囲で任意に変えられるが、硬化特性の点から0.85~0.95付近が好ましい。

イミダゾールおよびその誘導体の2-エチルヘキサン銀塩の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.5~3重量部の範囲である。0.5重量部未満では硬化性が劣り、3重量部を越えると硬化物の電気特性等が低下する。電気部品等の真空含浸には0.1~0.5重量部のように少ない添加量でも高温短時間で薄膜乾燥性が優れている。また電気部品等の注型、埋込の場合、80~110℃付近の中温で短時間硬化する際は0.5~1.5重量部の添加が好ましい。

次の本発明の実施例および塗の製造例を示す。

参考例1

かき混ぜ機を取付けた反応器に2-エチル4-メチルイミダゾール110g（1モル）をとり、70℃に加熱しがき混ぜながら2-エチルヘキサン銀塩144g（1モル）を5分間で滴下した。その後120℃で2時間加熱攪拌した。得られた2-エチル4-メチルイミダゾールの2-エチルヘ

キサン酸塩は茶褐色の液体であつた。

同様にして2-エチル4-メチルイミダゾールの酢酸塩および2-エチルイミダゾールの2-エチルヘキサン酸塩、ギ酸塩を作成した。

実施例1

エピコート828(シエルケミカル社商品名、エポキシ樹脂)7.7重量部、DY022(テバガイギー社商品名、エポキシ樹脂)2.3重量部、メチルテトラヒドロ無水フタル酸5.3重量部、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸3.5重量部からなる混合物に参考例1で製造した2-エチル4-メチルイミダゾールの2-エチルヘキサン酸塩0.1重量部を硬化促進剤として添加してエポキシ樹脂組成物(A)を得た。

このエポキシ樹脂組成物(A)の初期粘度は2.5℃において3.1ポアズであつた。140℃におけるゲル化時間は、24分58秒であり、ブリキ板で流し盛りし145℃で1時間、加熱後の薄膜乾燥性を見たところ完全に硬化していた。40℃で4日間放置後のエポキシ樹脂組成物(A)の粘度は2.5

度はそれぞれ14.6ポアズおよび49.1ポアズであつたが、145℃で1時間加熱後の薄膜乾燥性を見たところ、わずかにベタつきが残っていた。そこで2E4MZ-CNの添加量を0.12重量部に変更してエポキシ樹脂組成物(B')を得たところ、薄膜乾燥性は改良されたが、40℃で4日放置後の組成物(B')の粘度は25.1ポアズであり、40℃で7日放置後はゲル化した。

比較例2

硬化促進剤として参考例で製造した2-エチル4-メチルイミダゾールの酢酸塩を0.08重量部使用する以外は、実施例1と同様に行ないエポキシ樹脂組成物(C)を得た。組成物(C)の140℃におけるゲルタイムは25分27秒であり、該組成物(C)を145℃で1時間加熱して薄膜乾燥性を見たところベタつきはなかつた。40℃で4日および7日放置後の組成物(C)の粘度はそれぞれ14.2ポアズおよび57.5ポアズであり、12日放置後はゲル化していた。

また組成物(C)を135℃で15時間加熱し、硬

度である8ポアズであり、40℃で7日間後および12日間放置後の粘度(いずれも25℃における粘度)はそれぞれ19.4ポアズおよび72.0ポアズであつた。

また上記エポキシ樹脂組成物(A)を135℃で15時間加熱し、硬化させて得た硬化物の熱変形温度(HDT)は108℃であり、100℃における硬化物の体積抵抗率は $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、誘電正接は100℃において0.010であつた。硬化物を180℃で20日間放置した後加熱減量を測定したところ0.18重量%であつた。

比較例1

硬化促進剤として2-エチル4-メチルイミダゾールの2-エチルヘキサン酸塩の代りに2-エチル4-メチルイミダゾールのアクリロニトリル変性物(四国化成の商品名2E4MZ-CN)を使用する以外は実施例1と同様に行ない、エポキシ樹脂組成物(B)を得た。

2E4MZ-CNの添加量が0.1重量部の場合
40℃で4日間および7日放置後の組成物(B)の粘

度はそれぞれ14.6ポアズおよび49.1ポアズであつたが、145℃で1時間加熱後の薄膜乾燥性を見たところ、わずかにベタつきが残っていた。そこで2E4MZ-CNの添加量を0.12重量部に変更してエポキシ樹脂組成物(B')を得たところ、薄膜乾燥性は改良されたが、40℃で4日放置後の組成物(B')の粘度は25.1ポアズであり、40℃で7日放置後はゲル化した。

実施例2

エピコート815(シエルケミカル社商品名、エポキシ樹脂)3.0重量部、N,N-ジグリシジルオルトトルイジン4.0重量部、ジブロムクレゾールグリシジルエーナル3.0重量部およびメチルテトラヒドロ無水フタル酸8.5重量部の混合物に硬化促進剤として参考例で製造した2-エチルイミダゾールの2-エチルヘキサン酸塩1重量部を添加してエポキシ樹脂組成物(D)を得た。この組成物(D)の初期粘度は25℃において6.1ポアズであつた。また、25℃で20時間および40時間放置後の組成物(D)の粘度(25℃)はそれぞれ24.0ポアズおよび95.0ポアズであつた。また組成物(D)を110℃で2時間加熱して得られた硬化物のHDTは90℃であつた。

なお、メチルテトラヒドロ無水フタル酸8.5重量部と2-エチルイミダゾールの2-エチルヘキサン酸塩1重量部との混合物を室温で湿度80%～90%のふんい気下で1晩放置し、吸湿安定性を調べたところ異常はなく、液状のままであつた。

比較例3

硬化促進剤として参考例で製造した2-エチルイミダゾールのギ酸塩1重量部を用いる以外は実施例2と同様に行ない、エポキシ樹脂組成物(E)を得た。

この組成物(E)の初期粘度は25℃において6.1ボアズであつたが25℃で20時間および40時間放置後の粘度(25℃)はそれぞれ41.0ボアズおよび25.5ボアズとなつた。また組成物(E)を110℃で2時間加熱して得られた硬化物のHDTは88℃であつた。

なお、メチルテトラヒドロ無水フタル酸と2-エチルイミダゾールのギ酸塩の混合物を室温、湿度80%～90%のふんい気下で1晩放置すると下部に少量の白色結晶性沈でん物が生成した。この

沈でん物をベンゼンで洗浄後融点を測定したところ180℃以上であり、赤外吸収スペクトル分析により2-エチルイミダゾールのメチルテトラヒドロフタル酸塩であると推定された。

以上から明らかかなように、本発明に係るエポキシ樹脂組成物は從来公知のイミダゾール類のアクリロニトリル変性物や、ギ酸、酢酸塩などの硬化促進剤を含む系に比べて可使時間が長く、しかも硬化性が優れている。したがつて発電機、車両用モータ等の大型回転機の絶縁処理を行なう場合、大量のエポキシ樹脂組成物が常温で長期間使用可能な状態で維持でき、使用せず、残った組成物は冷却保管することにより使用可能な状態で貯蔵することができる。

また吸湿時の安定性が優れしており、從来公知のイミダゾール類のギ酸、酢酸塩などを使用した時のように酸無水物中の遊離酸との塩交換反応が起きにくく、したがつて異物による含浸作業性の低下や、硬化物中にポイドの発生がない。

代理人 弁理士 若林邦彦



昭 60. 1. 7 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 76187 号(特開昭
57-190018 号 昭和 57 年 11 月 22 日
発行 公開特許公報 57-1901 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3(3)

Int. C.I.	識別記号	庁内整理番号
C08C 59/68		6958-4J
59/42		6958-4J

手 続 補 正 書

昭和 59年 7月20日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 56 年 特 許 願 第 76187 号

2. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

3. 補正をする者

出願人
名 称 (445) 日立化成工業株式会社

4. 代理人

居 所 〒160
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
電話東京 346-8111 (大代表)
氏 名 (7155) 井 勝 美 林 雄



5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

出願明細書を次のとおり補正します。



(1) 特許請求の範囲の記載を別紙のとおり補正
します。

(2) 第1頁第14~15行目、第3頁第18行
目、第5頁第7行目及び第13行目並びに第6頁
第3行目に、

「および」とあるのを、

「または」と訂正します。

以 上

別 紙

「特許請求の範囲

1.(A) エポキシ樹脂

(B) ポリカルボン酸無水物

並びに

(C) イミダゾールまたはその誘導体の2-エチ
ルヘキサン酸塩

を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

2. (C)成分を(A)成分100重量部に対して0.05
~3重量部含有する特許請求の範囲第1項記載の
エポキシ樹脂組成物。」